

Light transmitting calcium phosphate glass-ceramics

Publication number: DE3743609

Publication date: 1988-07-07

Inventor: MOHRI YOSHIO (JP); SANO KINJI (JP)

Applicant: CENTRAL GLASS CO LTD (JP)

Classification:

- international: **A61L27/12; C03C4/00; C03C10/00; C03C10/02; C03C10/06; A61F2/00; A61L27/00; C03C4/00; C03C10/00; A61F2/00; (IPC1-7): A61L27/00; G02B1/00; H01B3/08; H05K1/03; C03C10/02; A61K6/06; H01J61/30**

- european: A61L27/12; C03C4/00F; C03C10/00E; C03C10/00E2

Application number: DE19873743609 19871222

Priority number(s): JP19860308828 19861226

Also published as:



US4820660 (A1)

JP63162545 (A)

GB2199027 (A)

FR2609018 (A1)

Report a data error here

Abstract not available for DE3743609

Abstract of corresponding document: **US4820660**

A transparent, semitransparent or opaline glass-ceramics containing calcium phosphate crystals uniform and very fine in grain size is obtained by heat-treating a glass essentially composed of 38-52 wt % of SiO₂, 4-16 wt % of P₂O₅, 6-18 wt % of Al₂O₃ (may partly be replaced by La₂O₃), 20-33 wt % of CaO (may partly be replaced by MgO, BaO, SrO and/or ZnO), 4-17 wt % of ZrO₂ (may partly be replaced by TiO₂) and 0-0.5 wt % of alkali metal oxide(s), wherein the molar ratio of P₂O₅ to ZrO₂ is not greater than 3:1, at a temperature above the transition temperature and below the softening temperature of the glass. This glass-ceramics is excellent in refractoriness, electrical insulation resistance, chemical resistance and mechanical strength and has a relatively high coefficient of thermal expansion.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Patentschrift
11 DE 3743609 C2

21 Aktenzeichen: P 37 43 609.0-45
22 Anmeldetag: 22. 12. 87
43 Offenlegungstag: 7. 7. 88
45 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 29. 3. 90

51 Int. CL 5:
C 03 C 10/02
C 03 C 10/06
A 61 K 6/06
H 01 J 61/30

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

30 Unionspriorität: 32 33 31
26.12.86 JP P 61-308823

73 Patentinhaber:
Central Glass Co., Ltd., Ube, Yamaguchi, JP

74 Vertreter:
Manitz, G., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.; Finsterwald, M.,
Dipl.-Ing. Dipl.-Wirtsch.-Ing., 8000 München;
Reermund, H., Dipl.-Phys., 7000 Stuttgart; Heyn, H.,
Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte, 8000 München

72 Erfinder:
Mohri, Yoshio; Sano, Kinji; Matsusaka, JP

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:
US 46 43 982

58 Lichtdurchlässige Calciumphosphatglaskeramik und Verfahren zur Herstellung

DE 3743609 C2

DE 3743609 C2

Beschreibung

Die Erfindung betrifft lichtdurchlässige Glaskeramik, welche feine Kristalle von Calciumphosphat umfaßt, die gleichförmig in einer Glasmatrix auf Basis von SiO_2 — Al_2O_3 — ZrO_2 dispergiert sind.

Calciumphosphatglaskeramik gewinnt zunehmendes Interesse, insbesondere als Biomaterial. Zahlreiche bislang vorgeschlagene Calciumphosphatglaskeramiken benutzten Glaszusammensetzungen mit hohem Gehalt an P_2O_5 . Eine Glaszusammensetzung, welche eine große Menge an P_2O_5 enthält, ist jedoch nicht leicht in die Glasform zu überführen, und bei der Hitzebehandlung des Glases zur Auskristallisation von Calciumphosphat erfolgt oftmals ein nichtgleichförmiges Wachstum der Kristallkörner als Folge einer signifikanten Entwicklung einer Phasentrennung im Glas. Als Folge hiervon ist die mechanische Festigkeit der so erhaltenen Glaskeramik nicht so hoch wie erwartet.

Wenn der Gehalt an Alkalimaterialien in Calciumphosphatglaskeramik erhöht wird, tritt die Frage der Bioverträglichkeit der Glaskeramik als Folge des Übertritts von Alkalionen in den lebenden Körper, welche das physiologische Gleichgewicht stören könnten, auf. Darüber hinaus beeinträchtigen Alkalimaterialien in negativer Weise die Hitzebeständigkeit, den elektrischen Isolierwiderstand und die chemische Beständigkeit von Glaskeramik.

Die JP-A 61—141641 und JP-A 61—158841 betreffen Calciumphosphatglaskeramik und zeigen den Zusatz einer geringen Menge von ZrO_2 als wahlweises Kernbildungsmaterial zu einer Glaszusammensetzung auf Basis von SiO_2 — Al_2O_3 — P_2O_5 — CaO — MgO oder auf Basis von SiO_2 — P_2O_5 — CaO . Einschließlich dieser ZrO_2 -enthaltenen Glaskeramiken erlaubt keines der bislang vorgeschlagenen Calciumphosphatglaskeramikmaterialien den Durchtritt von sichtbarem Licht hierdurch.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung einer Calciumphosphatglaskeramik, welche lichtdurchlässig ist und vorteilhafte thermische, elektrische und mechanische Eigenschaften für breite Anwendung auf verschiedenen Gebieten bietet.

Zur Lösung dieser Aufgabe dient die erfindungsgemäße lichtdurchlässige Glaskeramik, welche feine Kristalle von Calciumphosphat umfaßt, die aus einem Glas unter gleichförmiger Dispersion in einer durch den nichtkristallisierten Teil des Glases bereitgestellten Glasmatrix dispergiert sind. Das Glas umfaßt, ausgedrückt als Oxide:

38—52 Gew.-% SiO_2

4—16 Gew.-% P_2O_5

20—33 Gew.-% eines Bestandteiles in Form eines zweiwertigen Metalloxids, das wenigstens ein Oxid aus der aus CaO , MgO , BaO , SrO und ZnO bestehenden Gruppe ist, mit der Maßgabe, daß das CaO wenigstens 2/5 dieses Bestandteiles ausmacht,

6—18 Gew.-% eines Bestandteiles in Form eines dreiwertigen Metalloxids, das wenigstens ein Oxid aus der aus Al_2O_3 und La_2O_3 bestehenden Gruppe ist, mit der Maßgabe, daß das Al_2O_3 wenigstens 1/2 dieses Bestandteiles ausmacht,

4—17 Gew.-% eines Bestandteiles in Form eines vierwertigen Metalloxids, das wenigstens ein Oxid aus der aus ZrO_2 und TiO_2 bestehenden Gruppe ist, mit der Maßgabe, daß das ZrO_2 wenigstens 1/3 dieses Bestandteiles ausmacht, und

0—0,5 Gew.-% eines Bestandteiles in Form eines Alkalimetalloxids, das wenigstens ein Oxid aus der aus Na_2O , K_2O und Li_2O bestehenden Gruppe ist, wobei das Mol-Verhältnis von P_2O_5 zu dem Bestandteil in Form des vierwertigen Metalloxids in dem Glas nicht größer als 3 : 1 ist.

Eine erfindungsgemäße Glaskeramik wird durch Hitzebehandlung eines Glaskörpers mit der zuvor angegebenen speziellen Zusammensetzung bei einer Temperatur oberhalb der Übergangstemperatur des Glases und unterhalb der Erweichungstemperatur des Glases hergestellt, um hierdurch das Calciumphosphat hauptsächlich Tricalciumphosphat, zuweilen zusammen mit einer geringen Menge an Anorthit und/oder Wollastonit, auskristallisieren. Die Kristallkörner haben eine fast gleichförmige Korngröße, und die Korngröße liegt in der Größenordnung von Mikrometern oder darunter. Da die Kristallgröße nahe bei den Wellenlängen von sichtbarem Licht liegt, ist die Glaskeramik transparent oder halbttransparent, oder sie wird durch die Streuung des durch sie durchtretenden Lichtes opal bzw. opalartig. Die winzigen Kristalle sind gleichförmig in der Glaskeramik verteilt und machen wenigstens 10 Gew.-% und in einigen Fällen mehr als 50 Gew.-% der Glaskeramik aus. Der restliche Teil der Glaskeramik ist ein Glas auf Basis von SiO_2 — Al_2O_3 — ZrO_2 , welches die Zwischenräume zwischen den winzigen Kristallen dicht auffüllt, so daß die Glaskeramik keinen Schaum oder Bläschen bzw. Poren enthält.

Dank einer solchen dichten Struktur besitzt die erfindungsgemäße Glaskeramik eine hohe mechanische Festigkeit und weist gute Beständigkeit gegenüber Säuren und Alkaliverbindungen auf. Die erfindungsgemäße Glaskeramik weist außerdem eine ausgezeichnete Oberflächenglätte als Folge der sehr geringen Korngröße der Kristalle auf.

Bei der vorliegenden Erfindung ist es unerlässlich, ZrO_2 als Kernbildungsmittel oder Keimbildner zuzusetzen, damit durch die vorgenannte Hitzebehandlung eine sehr große Anzahl von Calciumphosphatkristallen sich mit gleichförmiger feiner Korngröße und mit einer gleichförmigen Verteilung innerhalb der gesamten Abmessungen des hitzebehandelten Glaskörpers ausbilden kann. ZrO_2 ist selbstverständlich ein Ersatz für SiO_2 und dient als das Glaskelett bildende Komponente.

Zur Herstellung einer Calciumphosphatglaskeramik, welche transparent, halbttransparent oder opalartig ist, ist es wesentlich, daß das Mol-Verhältnis von P_2O_5 zu ZrO_2 in der Glaszusammensetzung nicht größer als 3 : 1 ist. Üblicherweise wird eine opalartige oder halbttransparente Glaskeramik erhalten, wenn das Mol-Verhältnis

zwischen 3 : 1 und etwa 2,5 : 1 liegt, und eine transparente Glaskeramik wird erhalten, wenn das Mol-Verhältnis noch niedriger liegt. Wegen dieses Verhaltens kann angenommen werden, daß ZrO_2 nicht nur als kernbildendes Mittel oder Keimbildner, sondern auch als Konditionierungsmittel dient, welches eine wichtige Rolle bei der Steuerung des Wachstums der ausgefallenen Kristalle spielt.

TiO_2 verhält sich fast ähnlich wie ZrO_2 . Daher ist es möglich, in der Glaszusammensetzung nicht mehr als 2/3 des ZrO_2 durch TiO_2 zu ersetzen. Wenn TiO_2 zusätzlich verwendet wird, darf das Mol-Verhältnis von P_2O_5 zu $(ZrO_2 + TiO_2)$ nicht größer als 3 : 1 sein, damit eine lichtdurchlässige Calciumphosphatglaskeramik erhalten wird.

Die erfindungsgemäße Glaskeramik besitzt eine ausgezeichnete Hitzebeständigkeit. Ihre Erweichungstemperatur liegt oberhalb $800^\circ C$ und übersteigt in einigen Fällen $900^\circ C$. Eine solche Glaskeramik ist hinsichtlich des elektrischen Isolierwiderstandes ebenfalls ausgezeichnet, da der Gehalt an Alkalikomponenten nur sehr niedrig oder sogar Null ist.

Der Wärmeausdehnungskoeffizient der erfindungsgemäßen Glaskeramik ist relativ hoch und liegt im Bereich von 60 bis $90 \times 10^{-7}/^\circ C$. Dies bedeutet, daß die Wärmeausdehnung der erfindungsgemäßen Glaskeramik nahe bei Aluminiumoxid und einigen anderen Keramikmaterialien und auch bei der von einigen Metallen liegt, z. B. beträgt der Wärmeausdehnungskoeffizient von Eisen etwa $100 \times 10^{-7}/^\circ C$.

Hinsichtlich der Hitzebeständigkeit, des Wärmeausdehnungskoeffizienten und des elektrischen Isolierwiderstandes sind einige Arten von lichtdurchlässigen Aluminiumoxidkeramikmaterialien den erfindungsgemäßen Glaskeramikmaterialien vergleichbar. Bei der Herstellung von Gegenständen aus solchen Keramikmaterialien müssen die Ausgangsmaterialien jedoch sehr präzise konditioniert werden, und das Sintern der sogenannten Grünlinge muß bei sehr hohen Temperaturen und unter sehr strenger Kontrolle der Temperatur durchgeführt werden, so daß die Herstellung fortgeschrittene und komplizierte Arbeitsweisen bedingt und hohe Kosten mit sich bringt. Im Fall der Glaskeramikmaterialien gemäß der Erfindung können Glaskörper in einfacher Weise unter Anwendung von konventionellen Methoden zum Glasschmelzen und Glasformen hergestellt werden, und diese können zu Glaskeramikkörpern durch eine einfache Hitzebehandlung umgewandelt werden, so daß die Herstellungskosten relativ niedrig sind.

Als lichtdurchlässiges Material ist die erfindungsgemäße Glaskeramik z. B. für Unterlagen für optische Scheiben, Kolben von Entladungsröhren, Träger und Fenster für Anzeigeeinrichtungen, Fenster für Öfen und hitzefeste Fenster in Gebäuden einsetzbar. Als Biomaterial kann die erfindungsgemäße Glaskeramik für künstliche Zähne und Knochen bzw. Knochenteile eingesetzt werden. Als feuerfestes, elektrisch isolierendes, chemisch stabiles und mechanisch festes Material hat die erfindungsgemäße Glaskeramik auf verschiedenen Gebieten breite Anwendungsmöglichkeiten. Beispielsweise ist sie als isolierender Träger oder Unterlage für elektronische oder optoelektronische Einrichtungen geeignet, und solche Träger oder Unterlagen können sehr gut mit entweder Keramikmaterialien oder Metallen beschichtet werden. Ebenfalls ist es möglich, die erfindungsgemäße Glaskeramik als Verglasungsmaterial zum Beschichten oder Verbinden von Keramikträgern oder Metallträgern oder als zementierendes Material für Magnetaufzeichnungsköpfe zu verwenden. Weiterhin kann die erfindungsgemäße Glaskeramik als Haftmittel oder Bindemittel für Keramikmaterialien und Metalle verwendet werden, z. B. zum Verbinden von Schleifkörnern für Schleifgeräte. Die erfindungsgemäße Glaskeramik kann zu Fasern oder Fäden verformt werden, welche zur Verwendung als Verstärkungsfasern in faserverstärkten Kunststoffen oder faserverstärkten Keramikmaterialien sowie für verschiedene andere Zwecke geeignet sind.

Die Erfindung wird im folgenden näher erläutert.

Gemäß der vorliegenden Erfindung ist es wesentlich, eine Glaszusammensetzung mit den zuvor gemachten Angaben zu verwenden. Die Menge der jeweiligen Bestandteile sind aus folgenden Gründen erforderlich: Falls die SiO_2 -Menge weniger als 38 Gew.-% beträgt, kann die Glaszusammensetzung nicht in einfacher Weise verglast werden, und in der Kristallisationsstufe neigen die Kristalle dazu, nicht gleichförmig hinsichtlich der Korngröße zu werden und größere Körner einzuschließen. Falls die SiO_2 -Menge mehr als 52 Gew.-% beträgt, ist die Durchführung der Kristallisation an dem Glas in einem ausreichenden Ausmaß nur schwierig durchzuführen.

Wenigstens 6 Gew.-% Al_2O_3 (oder Al_2O_3 und La_2O_3 mit der zuvorgenannten Einschränkung) werden in die Glaszusammensetzung eingegeben, um die Viskosität des geschmolzenen Glases einzustellen und auch um die Kristallisation von gleichförmig feinen Kristallkörnern zu unterstützen. Falls der Gehalt an Al_2O_3 jedoch mehr als 18 Gew.-% beträgt, wird die Ausfällung der Calciumphosphatkristalle gehemmt.

Bevorzugt fällt die Menge dieses Bestandteiles in Form des dreiwertigen Metalloxyds in den Bereich von 8 bis 16 Gew.-%. La_2O_3 hat den Effekt, daß die chemische Beständigkeit der Glasmatrix der Glaskeramik noch weiter erhöht wird.

Falls die P_2O_5 -Menge weniger als 4 Gew.-% beträgt oder die CaO -Menge, wobei diese teilweise durch MgO , BaO , SrO und/oder ZnO mit den zuvorgenannten Einschränkungen ersetzt sein kann, weniger als 20 Gew.-% beträgt, wird die Kristallisation des Calciumphosphates unzureichend. Falls die P_2O_5 -Menge mehr als 16 Gew.-% beträgt oder die Menge an CaO (des Bestandteiles in Form des zweiwertigen Metalloxyds) mehr als 33 Gew.-% beträgt, besteht die Neigung der Kristalle, nicht gleichförmig zu werden und gröbere oder größere Körner einzuschließen. Sowohl die Gleichförmigkeit als auch die Feinheit oder Winzigkeit der Kristallkörner wird am besten, wenn die P_2O_5 -Menge 4–14 Gew.-% und die Menge des Bestandteiles in Form des zweiwertigen Metalloxyds 23–30 Gew.-% betragen. Die Zugabe von ZnO erniedrigt etwas die Erweichungstemperatur der Glaskeramik, während die Zugabe von BaO einen beträchtlichen Anstieg der Erweichungstemperatur ergibt. Daher können ZnO oder BaO selektiv entsprechend der beabsichtigten Anwendung der Glaskeramik eingesetzt werden.

Die Wichtigkeit der Zugabe von ZrO_2 (wobei dieses teilweise durch TiO_2 unter Berücksichtigung der zuvor gemachten Einschränkung ersetzt sein kann) wurde bereits erläutert. Falls der ZrO_2 -Gehalt (der Komponente in Form des vierwertigen Metalloxyds) weniger als 4 Gew.-% beträgt, bleibt der erwartete Effekt unzureichend, so

daß die Kristallkörner die Neigung besitzen, nicht gleichförmig hinsichtlich der Korngröße zu werden und gröbere oder größere Körner einzuschließen. Falls die Menge des Bestandteiles in Form des vierwertigen Metalloxides mehr als 17 Gew.-% beträgt, wird es schwierig, das Glas ohne Anwendung einer speziellen Technik gut durchzuschmelzen. Das Schmelzen des Glases ist sehr einfach, falls der Gehalt an vierwertigem Metalloxid nicht mehr als 14 Gew.-% beträgt. Das Mol-Verhältnis von P_2O_5 zu den Bestandteilen in Form des vierwertigen Metalloxides darf nicht größer als 3:1 wegen der zuvor erläuterten Gründe sein.

Außer den zuvor angegebenen, unbedingt erforderlichen Bestandteilen kann die Glaszusammensetzung weiterhin Fluor, vorzugsweise in Form von CaF_2 , für eine weitere Erleichterung des Erschmelzens des Glases oder für die Herabsetzung der Oberflächenspannung des geschmolzenen Glases, um hierdurch die Entfernung von Bläschen oder Schaum zu fördern, enthalten. Für einen solchen Zweck reicht es aus, daß die Menge an Fluor, ausgedrückt als F_2 , 0,1–1 Gew.-% der Glaszusammensetzung ausmacht.

Alkalibestandteile wie Na_2O , K_2O und/oder Li_2O sind für die Glaszusammensetzung gemäß der Erfindung nicht erforderlich, da das Vorhandensein von Alkalikomponenten für die Hitzebeständigkeit, den elektrischen Isolierwiderstand und die chemische Beständigkeit des Glases nicht günstig sind. Der Gesamtgehalt an Alkalimetalloxiden, einschließlich der als Verunreinigung eingeschleppten Alkalimetalloxide, sollte 0,5 Gew.-% nicht übersteigen. Obwohl die Zugabe von Li_2O nur eine weitere Verbesserung der Schmelzbarkeit und der Formbarkeit des Glases wirksam ist, soll keine größere Zugabe als 0,5 Gew.-% an Li_2O erfolgen. Selbst in einem sogenannten "alkalifreien" Glas, z. B. SiO_2 -Glas, ist es üblich, eine geringe Menge an Alkalikomponenten wegen der Einfachheit des Erschmelzens und des Verformens des Glases einzugeben. Unter diesem Gesichtspunkt gehören die gemäß der Erfindung angegebenen Glaszusammensetzungen zu den "alkalifreien" Glassorten.

Bevorzugt wird jedoch eine geringe Menge an B_2O_3 zu den Glaskomponenten zugesetzt, um die Erschmelzbarkeit ohne Erniedrigung des elektrischen Isolierwiderstandes noch weiter zu verbessern. Der Gehalt an B_2O_3 sollte 2 Gew.-% nicht übersteigen, um nicht die Hitzebeständigkeit des Glases zu beeinträchtigen. Die gemeinsame Verwendung von Li_2O und B_2O_3 ist wegen ihres synergistischen negativen Effektes auf die Hitzebeständigkeit nicht erwünscht.

Ein konventionelles Klärmittel wie As_2O_3 und/oder Sb_2O_3 kann wahlweise in die Glaszusammensetzung eingegeben werden. Die Zugabe von 0,2–1 Gew.-Teilen des Klärmittels auf 100 Gew.-Teile der zuvor beschriebenen Bestandteile reicht hierzu aus. Praktisch bedeutet dies, daß die Glaszusammensetzung bis zu 1 Gew.-% des klärenden Mittels enthalten kann.

Die Ausgangsmaterialien für die erfindungsgemäße Glaskeramik sind nicht speziell eingeschränkt und können aus den für die Herstellung von konventionellen Gläsern eingesetzten Materialien ausgewählt werden. Beispielsweise kann Quarzsand, Zirkonsand, Aluminiumoxid, Aluminiummetaphosphat und Calciumcarbonat zusammen mit wahlweise eingesetzten Materialien wie Bariumnitrat, Magnesiumoxid, Zinkoxid, Strontiumoxid, Lithiumcarbonat, Calciumfluorid und/oder Arsenoxid verwendet werden. Ein Gemenge der Ausgangsmaterialien wird entsprechend der gewünschten Zusammensetzung des Glases hergestellt, und dieses Gemenge wird zur Herstellung einer klaren Glasschmelze durch Erhitzen in einem Tiegelofen oder Wannenofen während 2–6 Stunden bei einer geeigneten Temperatur, welche üblicherweise von 1400°C bis 1550°C reicht, erschmolzen. Das erschmolzene Glas wird in eine gewünschte Gestalt unter Verwendung einer der konventionellen Glasformmethoden verformt.

Das geformte Glas wird zu einer Calciumphosphatglaskeramik durch Hitzebehandlung in einem geeigneten Ofen überführt. Dies bedeutet, daß das geformte Glas bei einer Temperatur oberhalb der Übergangstemperatur des Glases (von etwa 700°C bis etwa 850°C, abhängig von der Glaszusammensetzung) und unterhalb der Erweichungstemperatur des Glases (von etwa 800°C bis etwa 950°C) für mehrere Stunden gehalten wird. Das Halten des Glases bei einer Temperatur nahe der Übergangstemperatur ist für eine Maximierung der Anzahl der sich entwickelnden Kristallkerne wirksam, während das Halten des Glases bei einer Temperatur nahe bei der Erweichungstemperatur für ein sehr gleichförmiges Wachstum der sich entwickelnden Kristalle wirksam ist.

Ebenfalls ist es möglich, einen Glaskeramikkörper mit dichter Struktur dadurch zu erhalten, daß das geschmolzene Glas zur Herstellung einer festen Glasmasse abgekühlt wird, daß die Glasmasse unter Herstellung einer Fritte, welche aus ziemlich feinen Teilchen besteht, pulverisiert wird, und daß die Fritte in einer Form hitzebehandelt wird.

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiele 1–30

In der Tabelle 1A sind dreißig Sorten von Glaszusammensetzungen, die in den Beispielen 1 bis 30 gemäß der Erfindung eingesetzt wurden, gezeigt. Quarzsand, Zirkonsand, Aluminiummetaphosphat, Aluminiumoxid und Calciumcarbonat wurden als Ausgangsmaterialien für die wesentlichen Komponenten jeder Glassorte eingesetzt. In den meisten Beispielen wurden Magnesiumoxid und Bariumnitrat zusammen mit Calciumcarbonat verwendet, und in jedem Beispiel wurde Fluorit (Calciumfluorid) als Quelle für Fluor und Arsenoxid als Klärmittel eingesetzt. In einigen Beispielen wurde Borsäure, Lithiumcarbonat, Titandioxid, Zinkoxid, Strontiumoxid oder Lanthanoxid als Ausgangsmaterialien zugesetzt. In der Tabelle 1A ist die As_2O_3 -Menge in Gew.-Teilen auf 100 Gew.-Teile der Gesamtmenge der anderen Bestandteile, ferner die Li_2O -Menge in Beispiel 20, angegeben.

Bei jedem Beispiel wurde ein Ansatz der Ausgangsmaterialien, wie zuvor beschrieben, hergestellt, und das Gemenge wurde in einem Platintiegel durch Erhitzen in einem Elektroofen bei einer Temperatur im Bereich von 1400°C bis 1550°C während 4 bis 6 Stunden erschmolzen. Das geschmolzene Glas wurde auf eine Stahlplatte gegossen und abkühlen gelassen.

Als Kristallisationsbehandlung wurde das Glas eines jeden Beispiels der Hitzebehandlung in einem Elektroofen unterzogen. Die Hitzebehandlung umfaßte das Erhöhen der Temperatur des Glases bis auf einen vorbe-

stimmten, in der Tabelle IB angegebenen Wert mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 5°C/min, das Halten des Glases auf der vorbestimmten Temperatur während 4 Stunden und das Abkühlen des behandelten Glases an Luft. Die auf diese Weise hitzebehandelte Glasplatte wurde der Röntgenbeugungsanalyse unterworfen. In jedem Beispiel wurde die Kristallisation von Tricalciumphosphat festgestellt, und es war offensichtlich, daß das Glas sich zu einer Glaskeramik umgewandelt hatte. In einigen Beispielen wurde ebenfalls die Kristallisation von Anorthit und/oder Wollastonit festgestellt.

Der Wert der Lichtdurchlässigkeit jeder der Glaskeramiken wurde durch Beobachtung mit dem bloßen Auge eingestuft. Die Ergebnisse sind in der Tabelle IB wiedergegeben, wobei *Tp* transparent und *Tm* halbttransparent und schwachwolkig bedeutet. Dann wurde ein Teil jeder der behandelten Glaskeramikstücke zerschnitten und zu groben Stücken in Form eines Stabes mit einem Durchmesser von 5 mm und einer Länge von 20 mm bearbeitet, um die Übergangstemperatur, die Erweichungstemperatur (yield temperature) und den Wärmeausdehnungskoeffizienten der Glaskeramik mit einem Hitzeausdehnungstestgerät zu bestimmen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle IB aufgeführt. Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, war die Glaskeramik eines jeden Beispiels lichtdurchlässig und besaß günstige thermische Eigenschaften.

Tabelle IA

Bsp.	Glaszusammensetzung (Gew.-%)										
	SiO ₂	ZrO ₂	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	BaO	F ₂	As ₂ O ₃	andere Bestandteile	
1	52	4	6	14	19,5	2	2	0,5	0,3	—	
2	48	6	8	14	19,5	2	2	0,5	0,3	—	
3	48	4	10	14	19,5	2	2	0,5	0,3	—	
4	46	6	10	14	19,5	2	2	0,5	0,3	—	
5	42	6	14	14	19,5	2	2	0,5	0,3	—	
6	40	8	14	14	19,5	2	2	0,5	0,3	—	
7	38	10	14	14	19,5	2	2	0,5	0,3	—	
8	52	4	6	8	25,5	2	2	0,5	0,3	—	
9	50	4	8	8	25,5	2	2	0,5	0,3	—	
10	48	6	8	8	25,5	2	2	0,5	0,3	—	
11	46	4	12	8	25,5	2	2	0,5	0,3	—	
12	46	6	10	8	25,5	2	2	0,5	0,3	—	
13	42	10	10	8	25,5	2	2	0,5	0,3	—	
14	38	12	12	8	25,5	2	2	0,5	0,3	—	
15	38	14	10	8	25,5	2	2	0,5	0,3	—	
16	38	14	10	8	29,5	—	—	0,5	0,3	—	
17	42	10	10	11	22,5	2	2	0,5	0,3	—	
18	52	4	4	14	19,5	2	2	0,5	0,3	B ₂ O ₃ 2	
19	50	4	6	16	19,5	2	2	0,5	0,3	—	
20	52	4	6	14	19,5	2	2	0,5	0,3	Li ₂ O 0,5	
21	48	6	8	14	19,5	2	2	0,5	0,3	—	
22	48	4	8	14	19,5	2	2	0,5	0,3	TiO ₂ 2	
23	48	2	8	14	19,5	2	2	0,5	0,3	TiO ₂ 4	
24	48	6	8	14	15,5	—	—	0,5	0,3	ZnO 8	
25	46	6	8	14	15,5	2	8	0,5	0,3	—	
26	48	6	8	14	15,5	8	—	0,5	0,3	—	
27	46	6	10	14	14,5	2	2	0,5	0,3	ZnO 5	
28	46	6	10	14	9,5	2	2	0,5	0,3	ZnO 10	
29	48	6	8	14	14,5	2	2	0,5	0,3	SrO 5	
30	48	6	8	10	19,5	2	2	0,5	0,3	La ₂ O ₃ 4	

Tabelle IB

Beispiel	Hitzebehand- lungstemp. (°C)	Wärmeausdeh- nungskoeffizient ($\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)	Glaskeramik Übergangs- temperatur (°C)	Erweichungs- temperatur (°C)	Lichtdurch- lässigkeit
5					
1	850	60	805	885	T_p
2	850	65	805	890	T_p
3	860	58	815	886	T_m
4	860	65	815	886	T_p
5	860	66	815	886	T_m
6	860	67	815	885	T_m
7	850	68	820	886	T_p
8	800	71	746	825	T_p
9	810	74	776	843	T_m
10	850		790	885	T_p
11	850	77	793	889	T_p
12	850	74	801	891	T_p
13	840	78	802	874	T_p
14	860	80	823	898	T_p
15	870	75	819	916	T_p
16	870	81		920	T_p
17	810			890	T_p
18	810			837	T_p
19	870	59,5	840	885	T_p
20	810	60	749	856	T_p
21	850	65	805	889	T_p
22	850	58	825	876	T_p
23	850			865	T_p
24	860	60	729	878	T_p
25	890		848	962	T_m
26	850			880	T_p
27	800	59	770	837	T_p
28	770		700	807	T_p
29	870			900	T_p
30	870			890	T_p

Vergleichsversuche A—C

Als Vergleichsversuche A bis C wurden drei Sorten von nicht unter die Erfindung fallenden Glaszusammensetzungen, wie sie in der Tabelle II aufgeführt sind, untersucht. Beim Vergleichsversuch A war der Gehalt an ZrO_2 sehr niedrig, und das Mol-Verhältnis von $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{ZrO}_2$ war größer als 3 : 1. Die Glaszusammensetzung von Vergleichsversuch B war analog zu derjenigen eines in der JP-A 61-141 641 beschriebenen Beispiels und die Glaszusammensetzung von Vergleichsversuch C war analog zu einem in der JP-A 61-158 841 beschriebenen Beispiel. Diese beiden Sorten der Glaszusammensetzung besaßen einen sehr hohen Gesamtgehalt an CaO und MgO und wiesen ein etwas höheres Mol-Verhältnis $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{ZrO}_2$ als 3 : 1 auf.

Die Gläser der Vergleichsversuche A bis C wurden nach derselben Methode wie in den Beispielen 1—30 hergestellt, und jedes Glas wurde derselben Hitzebehandlung wie in den Beispielen 1—30 unterzogen. Die Hitzebehandlungstemperatur betrug für den Vergleichsversuch A 850°C und für die Vergleichsversuche B und C 900°C . In jedem Fall wandelten sich die hitzebehandelten Gläser in Glaskeramikmaterialien um, jedoch waren diese nicht lichtdurchlässig. Bei den Glaskeramikmaterialien der Vergleichsversuche B und C waren Risse aufgetreten, wahrscheinlich als Folge des nicht gleichförmigen Ausfallens von relativ groben Kristallkörnern während der die Kristallisation bewirkenden Hitzebehandlung.

Tabelle II

	Glaszusammensetzung (Gew.-%)									
	SiO_2	ZrO_2	P_2O_5	Al_2O_3	CaO	MgO	BaO	F_2	As_2O_3	andere
60										
Vergl.-Vers. A	50	2	10	14	19,5	2	2	0,5	0,3	—
Vergl.-Vers. B	32,8	4	14	12,5	25,7	11	—	—	—	—
65										
Vergl.-Vers. C	32,2	4	15,6	—	28,1	20,1	—	—	—	—

Patentansprüche

1. Lichtdurchlässige Glaskeramik, umfassend feine Kristalle von aus einem Glas kristallisierten Calciumphosphat, die gleichförmig in einer durch den nichtkristallisierten Teil des Glases gebildeten Glasmatrix dispergiert sind, wobei das Glas, ausgedrückt als Oxide, umfaßt:

38—52 Gew.-% SiO_2

4—16 Gew.-% P_2O_5

20—33 Gew.-% eines Bestandteiles in Form eines zweiwertigen Metalloxids, das wenigstens ein Oxid aus der aus CaO , MgO , BaO , SrO und ZnO bestehenden Gruppe ist, mit der Maßgabe, daß das CaO wenigstens 2/5 dieses Bestandteiles ausmacht,

6—18 Gew.-% eines Bestandteiles in Form eines dreiwertigen Metalloxids, das wenigstens ein Oxid aus der aus Al_2O_3 und La_2O_3 bestehenden Gruppe ist, mit der Maßgabe, daß das Al_2O_3 wenigstens 1/2 dieses Bestandteiles ausmacht,

4—17 Gew.-% eines Bestandteiles in Form eines vierwertigen Metalloxids, das wenigstens ein Oxid aus der aus ZrO_2 und TiO_2 bestehenden Gruppe ist, mit der Maßgabe, daß das ZrO_2 wenigstens 1/3 dieses Bestandteiles ausmacht, und

0—0,5 Gew.-% eines Bestandteiles in Form eines Alkalimetalloxids, das wenigstens ein Oxid aus der aus Na_2O , K_2O und Li_2O bestehenden Gruppe ist, wobei das Mol-Verhältnis von P_2O_5 zu dem Bestandteil in Form des vierwertigen Metalloxids in dem Glas nicht größer als 3 : 1 ist.

2. Glaskeramik nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die feinen Kristalle wenigstens 10 Gew.-% der Glaskeramik ausmachen.

3. Glaskeramik nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie weiterhin feine Kristalle von aus dem Glas auskristallisierten Anorthit umfaßt.

4. Glaskeramik nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie weiterhin feine Kristalle von aus dem Glas auskristallisierten Wollastonit umfaßt.

5. Glaskeramik nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Glas 4—14 Gew.-% P_2O_5 und 23—30 Gew.-% des Bestandteiles in Form des zweiwertigen Metalloxids umfaßt.

6. Glaskeramik nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Glas 8—16 Gew.-% des Bestandteiles in Form des dreiwertigen Metalloxids umfaßt.

7. Glaskeramik nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Glas 4—14 Gew.-% des Bestandteiles in Form des vierwertigen Metalloxids umfaßt.

8. Glaskeramik nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Glas weiterhin bis zu 1 Gew.-% Fluor umfaßt.

9. Glaskeramik nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Glas weiterhin bis zu 3 Gew.-% B_2O_3 umfaßt.

10. Glaskeramik nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Glas weiterhin bis zu 1 Gew.-% eines Klärmittels aus der aus As_2O_3 und Sb_2O_3 umfassenden Gruppe umfaßt.

11. Verfahren zur Herstellung einer lichtdurchlässigen Calciumphosphatglaskeramik, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren die Hitzebehandlung eines Glaskörpers bei einer Temperatur oberhalb der Übergangstemperatur des Glases und unterhalb der Erweichungstemperatur des Glases zur Kristallisation von Calciumphosphat umfaßt, wobei das Glas, ausgedrückt als Oxide, umfaßt:

38—52 Gew.-% SiO_2

4—16 Gew.-% P_2O_5

20—33 Gew.-% eines Bestandteiles in Form eines zweiwertigen Metalloxids, das wenigstens ein Oxid aus der aus CaO , MgO , BaO , SrO und ZnO bestehenden Gruppe ist, mit der Maßgabe, daß das CaO wenigstens 2/5 dieses Bestandteiles ausmacht,

6—18 Gew.-% eines Bestandteiles in Form eines dreiwertigen Metalloxids, das wenigstens ein Oxid aus der aus Al_2O_3 und La_2O_3 bestehenden Gruppe ist, mit der Maßgabe, daß das Al_2O_3 wenigstens 1/2 dieses Bestandteiles ausmacht,

4—17 Gew.-% eines Bestandteiles in Form eines vierwertigen Metalloxids, das wenigstens ein Oxid aus der aus ZrO_2 und TiO_2 bestehenden Gruppe ist, mit der Maßgabe, daß das ZrO_2 wenigstens 1/3 dieses Bestandteiles ausmacht, und

0—0,5 Gew.-% eines Bestandteiles in Form eines Alkalimetalloxids, das wenigstens ein Oxid aus der aus Na_2O , K_2O und Li_2O bestehenden Gruppe ist,

wobei das Mol-Verhältnis von P_2O_5 zu dem Bestandteil in Form des vierwertigen Metalloxids in dem Glas nicht größer als 3 : 1 ist.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur im Bereich von etwa 700°C bis etwa 900°C liegt.

13. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß ein Glas behandelt wird, das weiterhin bis zu 1 Gew.-% Fluor umfaßt.

14. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß ein Glas behandelt wird, das weiterhin bis zu 3 Gew.-% B_2O_3 umfaßt.

15. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß ein Glas behandelt wird, das weiterhin bis zu 1 Gew.-% eines Klärmittels aus der aus As_2O_3 und Sb_2O_3 umfassenden Gruppe umfaßt.

United States Patent [19]

Mohri et al.

[11] Patent Number: 4,820,660

[45] Date of Patent: Apr. 11, 1989

[54] LIGHT TRANSMITTING CALCIUM PHOSPHATE GLASS-CERAMICS

[75] Inventors: Yoshio Mohri; Kinji Sano, both of
Matsusaka, Japan

[73] Assignee: Central Glass Company, Limited,
Ube, Japan

[21] Appl. No.: 136,377

[22] Filed: Dec. 22, 1987

[30] Foreign Application Priority Data

Dec. 26, 1986 [JP] Japan 61-308828

[51] Int. Cl.⁴ C03C 10/02; C03C 10/06

[52] U.S. Cl. 501/8; 501/5;
501/10; 501/32; 501/63; 501/73; 501/77;
501/78

[58] Field of Search 501/10, 32, 8, 5, 63,
501/73, 77, 78

[56] References Cited

U.S. PATENT DOCUMENTS

4,366,253 12/1982 Yagi 501/10
4,560,666 12/1985 Yoshida 501/10
4,643,982 2/1987 Kasaga et al. 501/10

FOREIGN PATENT DOCUMENTS

242037 1/1987 German Democratic Rep. .
61-141641 6/1986 Japan .
61-158841 7/1986 Japan .
62-123042 6/1987 Japan .

Primary Examiner—Mark L. Bell

Attorney, Agent, or Firm—Fleit, Jacobson, Cohn & Price

[57]

ABSTRACT

A transparent, semitransparent or opaline glass-ceramics containing calcium phosphate crystals uniform and very fine in grain size is obtained by heat-treating a glass essentially composed of 38–52 wt % of SiO₂, 4–16 wt % of P₂O₅, 6–18 wt % of Al₂O₃ (may partly be replaced by La₂O₃), 20–33 wt % of CaO (may partly be replaced by MgO, BaO, SrO and/or ZnO), 4–17 wt % of ZrO₂ (may partly be replaced by TiO₂) and 0–0.5 wt % of alkali metal oxide(s), wherein the molar ratio of P to 2O₅ to ZrO₂ is not greater than 3:1, at a temperature above the transition temperature and below the softening temperature of the glass. This glass-ceramics is excellent in refractoriness, electrical insulation resistance, chemical resistance and mechanical strength and has a relatively high coefficient of thermal expansion.

7 Claims, No Drawings

BEST AVAILABLE COPY